



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑩ DE 42 11 459 A 1

⑤1 Int. Cl.⁵:
G 03 C 1/85
G 03 C 1/89
C 09 K 3/16
// C 08 G 61/12,75/00

⑳ Aktenzeichen: P 42 11 459.4
㉑ Anmeldetag: 8. 4. 92
㉒ Offenlegungstag: 7. 10. 93

DE 42 11 459 A 1

㉑ Anmelder:
Agfa-Gevaert AG, 51373 Leverkusen, DE

㉒ Erfinder:
Jonas, Friedrich, Dr., 5100 Aachen, DE; Krafft,
Werner, Dr., 5090 Leverkusen, DE; Muys, Bavo,
Mortsel, BE

㉓ Herstellung einer Antistatikschrift für fotografische Materialien

㉔ Die Herstellung von Antistatikschriften auf fotografischen Materialien, bei der als antistatische Substanz ein Polythiophen verwendet wird, das durch oxidative Polymerisation des Thiophens mit mindestens 1,0 Mol Peroxysäuresalz/Mol Thiophen hergestellt wurde, wobei eine wäßrige oder wäßrig-organische Zubereitung des Polythiophens auf das fotografische Material als Schicht aufgetragen und getrocknet wird, führt dann zu verbesserten Leitfähigkeiten ohne Trübung der Schichten, wenn die nach der oxidativen Polymerisation entstehende wäßrige Zubereitung von $\geq 80\%$ des anorganischen Salzgehaltes befreit wird.

DE 42 11 459 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Herstellung permanenter Antistatiksichten auf Polythiophenbasis für fotografische Materialien.

5 Polythiophene und deren Verwendung zur antistatischen Beschichtung von Kunststoff-Formteilen und Filmfolien auf Basis Cellulosetriacetat, Polyethylenterephthalat oder Polycarbonat, die als Unterlagen für fotografische Filmmaterialien verwendet werden, sind aus EP-A 340 512 und EP 440 957 bekannt.

In der letztgenannten Anmeldung wird besonders die Herstellung der zur antistatischen Beschichtung fotografischer Filmunterlagen verwendeten Polythiophene beschrieben.

10 Sie erfolgt in wäßriger Lösung durch oxidative Polymerisation des Thiophens z. B. mit Kaliumperoxodisulfat in Gegenwart eines polymeren Anions wie Polystyrolsulfonsäure, das gleichzeitig als Schutzkolloid für die entstehende kolloidale Lösung fungiert, und gegebenenfalls in Gegenwart von einigen ppm Eisen-III-sulfat als Katalysator.

Diese oxidative Polymerisation wird gemäß EP 440 957 üblicherweise mit einem Unterschub an Oxidationsmittel (z. B. Kaliumpersulfat) bezogen auf das monomere Thiophen (z. B. Ethylendioxythiophen = EDT) durchgeführt, um aus wäßriger oder wäßrig-organischer Lösung gut antragbare, klare Schichten zu erhalten. Eine Erhöhung der Persulfatmenge führt zu Filtrationsproblemen und leicht trüben Schichten (Dendritenbildung). Weiterhin stören kleine, dunkel erscheinende Tröpfchen. Die Naßhaftung der Deckschicht ist unzureichend.

Da aus ökonomischen Gründen und zur Erzielung höherer Leitfähigkeit, bzw. wesentlich dünnerer und damit 20 weniger gefärbter Schichten — bei gleicher Leitfähigkeit — das eingesetzte monomere EDT möglichst quantitativ oxidiert werden sollte, ist eine Erhöhung der Kaliumpersulfatmenge und zwar maximal auf die theoretisch benötigte Menge (1,13 mol/mol EDT) erforderlich. Aufgabe der Erfindung ist, die Erhöhung der Persulfatmenge so zu gestalten, daß die genannten Nachteile vermieden oder wenigstens verringert werden können.

Es wurde nun gefunden, daß man diese Aufgabe dadurch lösen kann, daß man die mit erhöhter Persulfatmenge 25 hergestellten Reaktionslösungen (auch Stammlösungen genannt) vor ihrem Einsatz als Gieß- bzw. Antragslösung einem Entsalzungsprozeß unterwirft, der den anorganischen Salzgehalt um $\geq 60\%$, bevorzugt $\geq 70\%$, bezogen auf das eingesetzte Kaliumpersulfat, reduziert.

Für die aus wäßrig-organischer Lösung angetragenen Schichten ergeben sich vor allem hohe ökonomische und qualitative Vorteile dadurch, daß die entsalzten Stammlösungen im Gegensatz zu den nicht entsalzten mit 30 wesentlich geringerer Schichtdicke (Faktor 6) — bei gleicher Leitfähigkeit und Permanenz — aufgetragen werden können und dadurch zusätzlich fast völlig farblos sind (Farbdichte $< 0,01$).

Außerdem zeigen diese Schichten in Verbindung mit einer Deckschicht eine gute Haftung auf der unsubstituierten Triacetat-Unterlage, was bei dickeren Schichten nicht der Fall ist.

Prinzipiell eignen sich zur Entsalzung die bekannten Verfahren wie Dialyse, Elektrodialyse, Ultrafiltration 35 oder Behandlung mit basischen und/oder sauren Ionenaustauschern.

Um eine zu starke Verdünnung der Reaktions- bzw. Stammlösung zu vermeiden und Gelierungseffekten vorzubeugen, zieht man die Ionenaustauschermethode oder Elektrodialyse vor.

Die erfindungsgemäßen Vorteile der Entsalzung zeigen die nachstehenden Beispiele.

40 Beispiel 1

Herstellung der 3,4-Polyethylendioxythiophen-polystyrolsulfonatlösung 1 (PEDT-PSS1)

In die Lösung von 20 g Polystyrolsulfonsäure ($M_n \approx 40\,000$); 5,6 g 3,4-Ethylendioxythiophen; 2,7 g Kaliumperoxodisulfat (= 10 mmol) und 25 mg Eisen-III-sulfat in 972 ml vollentsalztem Wasser wird 24 Stunden bei 45 Raumtemperatur unter Rühren Luft durchgeleitet. Die blaue Lösung wird anschließend durch ein Filtertuch filtriert und hat einen Feststoffgehalt von 2,1 Gew.-% (Stammlösung 1).

Herstellung der Polythiophen-styrolsulfonatlösung 2 (PEDT/PSS2)

50 Eine Lösung von 20 g Polystyrolsulfonsäure ($M_n \approx 40\,000$); 5,6 g 3,4-Ethylendioxythiophen; 8,1 g Kaliumperoxodisulfat (30 mmol) und 50 mg Eisen-III-sulfat (Fe-Gehalt 22 Gew.-%) in 966 ml vollentsalztem Wasser wird bei Raumtemperatur 24 Stunden gerührt. Man erhält eine blaugefärbte wäßrige Lösung des 3,4-Polyethylendioxythiophens mit einem Feststoffgehalt von 3,2 Gew.-%.

55 500 ml der PEDT/PSS-Lösung 2 werden mit 250 ml Wasser verdünnt. Nach Zugabe von 40 g schwach basischem Ionenaustauscher und 40 g stark saurem Ionenaustauscher wird die Lösung 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird der Ionenaustauscher abfiltriert, und man erhält eine entsaltze PEDT/PSS-Lösung mit einem Feststoffgehalt von 1,6 Gew.-%. Die Lösung enthält nur noch 0,4 g Kaliumionen/l und 5 mg Sulfationen/l, d. h. die Kaliumionenmenge wird durch den Ionenaustauscher um 74% und die Sulfationenmenge um 99% 60 reduziert (Stammlösung 2).

Antragslösungen 1 bis 3

In der nachstehenden Reihenfolge versetzt man die unterschiedlichen Mengen der nicht entsalzten Stammlösung 1 nacheinander mit Wasser, Methanol und Aceton in den unten angegebenen Mengen. Die so erhaltenen 65 Lösungen werden durch ein übliches Faltenfilter filtriert und dann aus einer Tauchschale über eine Anspülwalze im Gegenlauf auf eine unsubstituierte Cellulosetriacetatunterlage aufgebracht und bei 60 bis 70°C getrocknet.

	1	2	3
Stammlösung 1 (ml)	14,3	6,6	3,3
Wasser (ml)	10,7	18,4	21,7
Methanol (ml)	10	10	10
Aceton (ml)	65	65	65
Viskosität (mPa.s)	2,3	2,2	2,1
Naßauftrag (ml/m ²)	25	25	25

Antragslösungen 4 und 5

In gleicher Weise und Zugabefolge stellt man aus der Stammlösung 2 die Antragslösungen 4 und 5 her und zwar nach folgenden Rezepten:

	4	5
Stammlösung 2 (ml)	4,7	4,7
Wasser (ml)	20,3	5,3
Methanol (ml)	10	25
Aceton (ml)	65	65
Viskosität (mPa.s)	2,3	1,3
Naßauftrag (ml/m ²)	25	20

und trägt dieselben unter den gleichen Antragsbedingungen jeweils auf eine Triacetat-Unterlage auf.

Alle 5 Antistatiksichten werden anschließend noch mit einer Deckschicht überschichtet, indem man unter gleichen Antragsbedingungen eine Lösung der folgenden Zusammensetzung aufbringt:

Cellulosediacetat (ml) 10 Gew.-% in Aceton	20
Aceton (ml)	630
Methanol (ml)	330
Wasser (ml)	17
Polyethylen dispersion (5 Gew.-% in H ₂ O)	3
Naßauftrag (ml/m ²)	15

Wie man aus Tabelle 1 ersieht, benötigt man mit der Antragslösung 1, die eine nicht entsalzte Polythiophenlösung, hergestellt unter Verwendung einer geringen Persulfatmenge enthält, einen wesentlich höheren Feststoffauftrag (4–6,5fach), um die gleiche Oberflächenleitfähigkeit und Permanenz zu erreichen, die man mit Polythiophenlösungen erhält, die mit einer größeren Persulfatmenge hergestellt und die entsalzt wurden. (Antragslösungen 4 und 5). Bei gleichem Feststoffantrag wie bei den Antragslösungen 4 und 5, sinken Oberflächenleitfähigkeit und Permanenz stark ab (Antragslösung 2 und insbesondere Antragslösung 3).

Außerdem erlauben die entsalzten Polythiophenlösungen eine starke Verringerung des Wassergehaltes in der Antragslösung, was die Ablösung der Antistatiksicht im Entwicklungsprozeß (pH 12; 38°C) vermeidet.

Tabelle 1

Antragslösung	1	2	3	4	5
Ionenaustauscherbehandlung	nein	nein	nein	ja	ja
Antistatiksicht:					
Feststoff PSS/PEDT (g/100 ml)	0,3	0,14	0,07	0,07	0,07
H ₂ O (ml)	25	25	25	25	10
MeOH (ml)	10	10	10	10	25
Aceton (ml)	65	65	65	65	65
Naßauftrag (ml/m ²)	25	25	25	25	16
Feststoff (mg/m ²)	75	35	17,5	17,5	11,2
Deckschichten:					
Celluloseacetat (ml)	20				
10 Gew.-% in Aceton	17				
Wasser (ml)	630				
Aceton (ml)	330				
Methanol (ml)					
Polyethylendispersion					
(5 Gew.-% in H ₂ O)	3				
Naßauftrag (ml/m ²)	15				
OFN (Q/ bei 50 % RF)	uv	6 · 10 ⁶	8 · 10 ¹⁰	3 · 10 ¹²	3 · 10 ⁶
Schichtablösung %	v	6 · 10 ⁷	6 · 10 ¹¹	4 · 10 ⁶	3 · 10 ⁷
	v	15	10	3 · 10 ⁵	2 · 10 ⁷

Zeichenerklärung: uv = unverarbeitet
v = verarbeitet

Beispiel 2

Bei Verwendung von PET-Unterlagen werden zur Herstellung Dendriten-freier PEDT/PSS-Schichten die folgenden Lösungen eingesetzt:

Herstellung der Polythiophen-Styrolsulfonatlösung (PEDT-PSS3)

Eine Lösung von 20 g Polystyrolsulfonsäure (Mn = 40 000); 5,6 g 3,4-Ethylendioxythiophen; 5,4 g Kaliumperoxydisulfat und 100 mg Eisen-III-sulfat (9 aq.) werden in vollentsalztem Wasser zu 1 l Lösung gelöst. Diese wird bei Raumtemperatur 24 Stunden gerührt. Man erhält eine blaugefärbte wäßrige Lösung des 3,4-Polyethylen-dioxythiophens mit einem Feststoffgehalt von 3 Gew.-%.

Herstellung der Polythiophen-Styrolsulfonatlösung (PEDT-PSS 4)

Eine Lösung von 20 g Polystyrolsulfonsäure ($M_n = 40\,000$); 5,6 g 3,4-Ethylendioxythiophen; 8,1 g Kaliumperoxydisulfat und 100 mg Eisen-III-sulfat (9 aq.) werden in vollentsalztem Wasser zu 1 l Lösung gelöst. Diese wird bei Raumtemperatur 24 Stunden gerührt. Man erhält eine blaugefärbte wäßrige Lösung des 3,4-Polyethylen-5

Entsalzung mittels Ionenaustauscher

500 ml der obigen PEDT/PSS-4-Lösung werden mit 250 ml Wasser verdünnt. Nach Zugabe von 40 g schwach 10
basischem Ionenaustauscher und 40 g stark saurem Ionenaustauscher wird die Lösung 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird der Ionenaustauscher abfiltriert und man erhält eine entsalzte PEDT/PSS-Lösung mit einem Feststoffgehalt von 1,4 Gew.-%. Die Lösung enthält nur noch 0,15 g Kaliumionen pro Liter. Das heißt, die Kaliumionen werden durch den Ionenaustauscher um 88% reduziert.

Antragslösung 6

109 ml der Polythiophen-Stammlösung PEDT/PSS3 werden mit Wasser auf bis 1 l verdünnt. Die erhaltene 15
Lösung wird durch ein Seitz-3500-Filter filtriert.

Auf eine Polyethylen-terephthalat-Unterlage (PET), die mit einer Haftschrift aus einem Terpolymerlatex aus 20
Vinylidenchlorid/Methacrylat/Itaconsäure und kolloidaler Kieselsäure mit einer Oberfläche von $100\text{ m}^2/\text{g}$ versehen ist, bringt man die Antragslösung mit einem Naßauftrag von $25,6\text{ ml}/\text{m}^2$ und einer Gießgeschwindigkeit von $10\text{ m}/\text{min}$ auf und trocknet bei 120°C zu einer Trockenschichtdicke von $64\text{ mg}/\text{m}^2$.

Die Antistatikschrift wird mit einer Deckschrift von $0,5\text{ g}/\text{m}^2$ Polymethylmethacrylat (PMMA) aus einem 25
Lösungsmittelgemisch von Aceton/Methoxypropanol 80/20 überschichtet. Der Naßauftrag betrug $19\text{ ml}/\text{m}^2$, die Gießgeschwindigkeit $10\text{ m}/\text{min}$ und die Trockentemperatur 110°C .

Antragslösung 7

44 ml der Polythiophen-Stammlösung PEDT/PSS4 werden mit Wasser und EtOH (10%) verdünnt. Sodann 30
wird gemäß Tab. 2 die Antragslösung mit Wasser so verdünnt, daß man die in Tab. 2 aufgeführten Trockenfilm-
dicken erhält.

Auf eine Polyethylen-terephthalat-Unterlage (PET), die mit einer Haftschrift aus einem Terpolymerlatex aus 35
Vinylidenchlorid/Methacrylat/Itaconsäure und kolloidaler Kieselsäure mit einer Oberfläche von $100\text{ m}^2/\text{g}$ versehen ist, bringt man die verdünnten Antragslösungen gemäß Tab. 2 auf.

Tabelle 2

Antistatik Schicht	2	3	4	5	40
Naßauftrag (ml/m^2)	20	20	20	20	
Gießgeschwindigkeit (m/min)	8	8	8	8	45
Trockentemperatur ($^\circ\text{C}$)	120	120	120	120	
Trockenfilmdicke (mg/m^2)	31	20	16	10	50

Die so erhaltenen Antistatikschriften werden wiederum mit einer Deckschrift von $0,5\text{ g}/\text{m}^2$ PMMA über-
schichtet.

Aus der nachstehenden Tab. 3 ist ersichtlich, daß durch die Entsalzung der Stammlösung die Schichten frei von 55
störenden Dendriten werden, und daß auch noch sehr dünne entsalzte Schichten gleich hohe Leitfähigkeit wie
die dickere nicht entsalzte Schicht besitzen.

Tabelle 3

Ionenaustauscher Behandlung	NEIN	JA			
		2	3	4	5
Antistatikschiicht Feststoff (mg/m ²)	1 64	31	20	16	10
Dendriten	SEHR VIEL	-----KEINE-----			
LW (30%RF) uv					
Q/a .10 ⁶	5,6	1	3,6	13	150
τ (30%RF) ms	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	0,09
+ DECKSCHICHT aus 0,5 g/m ² PMMA					
τ (30%RF) ms uv	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	0,05
	v				

Q/a = Oberflächenwiderstand pro Quadrat

τ = Entladungszeit

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Antistatikschiichten auf fotografischen Materialien, bei dem als antistatische Substanz ein Polythiophen verwendet wird, das durch oxidative Polymerisation des Thiophens mit einem Salz einer Peroxisäure hergestellt wurde, wobei eine wäßrige oder wäßrig-organische Zubereitung des Polythiophens auf das fotografische Material als Schicht aufgetragen und getrocknet wird, dadurch gekennzeichnet, daß (a) die oxidative Polymerisation mit mindestens 1,0 Mol Peroxysäuresalz/Mol Thiophen durchgeführt und (b) die nach der oxidativen Polymerisation entstehende wäßrige Zubereitung von >60% des anorganischen Salzgehaltes befreit wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Antistatikschiicht mit einer Deckschicht überzogen wird.

1/9/6

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009628161

WPI Acc No: 1993-321710/ 199341

XRAM Acc No: C93-143118

XRFX Acc No: N93-247862

Antistatic permanent coating prodn. on photographic material with polythiophene - by oxidative polymerisation with at least stoichiometric amt. of peroxy acid salt and desalination for high yield avoiding haze by dendrite formation

Patent Assignee: AGFA-GEVAERT AG (GEVA)

Inventor: JONAS F; KRAFFT W; MUYS B

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 4211459	A1	19931007	DE 4211459	A	19920406	199341 B

Priority Applications (No Type Date): DE 4211459 A 19920406

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 4211459	A1	6	G03C-001/85	

Abstract (Basic): DE 4211459 A

Prodn. involves the use of a polythiophene (I) obtd. by oxidative polymerisation of thiophene (II) with a salt (III) of a peroxy-acid, (I) applied as aq.(organic) formulation and dried.

(A) oxidative polymerisation is in the presence of at least 1.0 mole. (III)/mole. (II); and (b) the aq. formulation obtd. is freed from over 60% of the inorganic salt content.

The antistatic coat is pref. covered with a top coat.

USE/ADVANTAGE - (I) is used for permanent antistatic coats. The prodn. is economic and the films have higher conductivity c.f. usual, since almost quantitative oxidn. of (II) is obtd. by increasing the amt. of (III) and desalination prevents problems in filtration and haze by dendrite formation.

In an example, air was introduced into a soln. of 20 g polystyrene sulphonic acid (Mn = 40000), 5.6 g 3,4-ethylene dioxy-thiophene, (1) 2.7, (2) 8.1 g K2S2O8 (10 mmole.) and (1) 25, (2) 50 mg Fe2(SO4)3 in (1) 972, (2) 966 ml water for 24 hr. at room temp.. After filtration, the blue soln. of 3,4-polyethylene dioxy thiophene-polystyrene sulphate contained (1) 2.1, (2) 3.2% solids.

500 ml soln. (2) were diluted with 250 ml water and salinated by ion exchange, giving a 1.6% soln. contg. only 0.4 g/l K ions and 5 mg/l SO4 ions, i.e. 74% ions and 99% SO4 ions were removed.

Cellulose triacetate film was coated with solns. prepd. from (A) 14.3, (B) 6.6, (C) 3.3 ml. soln. (1) (not desalinated) or (D, E) 4.7 ml. desalinated soln. (2), (A) 10.7, (B) 18.4, (C) 21.7, (D) 20.3, (E) 5.3 ml water, (A, B, C, D) 10, (E) 35 ml MeOH and 65 ml acetone, which has a viscosity of (A,D) 2.3, (B) 2.2, (C) 2.1, (E) 1.3 mPa.s. The wet thickness was (A, B, C, D) 25, (E) 20ml/m2. All samples are given a top coat (cellulose diacetate + dispersed polyethylene).

The surface conductivity at 50% RH was before/after processing was (A) 6x10power-6/6x10power-7, (B) 8x10power-10/6x10power-11, (C) 3x10power-2/2x10power-power13, (D) 4x10power-6/3x10power-7, (E) 3x10power-6/2x10power-7 ohm/sq.; and the amt. of coating removed during processing (A) 15, (B) 10, (C) 2, (D) 5, (E) 0%

Dwg.0/0

Title Terms: ANTISTATIC; PERMANENT; COATING; PRODUCE; PHOTOGRAPH; MATERIAL; POLY; THIOPHENE; OXIDATION; POLYMERISE; STOICHIOMETRIC; AMOUNT; PEROXY; ACID; SALT; DESALINATE; HIGH; YIELD; AVOID; HAZE; DENDRITE; FORMATION

Derwent Class: A26; A89; G06; P83

International Patent Class (Main): G03C-001/85

International Patent Class (Additional): C09K-003/16; G03C-001/89

File Segment: CPI; EngPI